

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/016124

02.11.2004

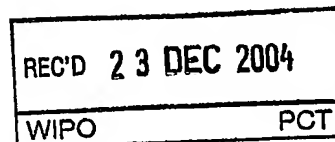
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-372646
[ST. 10/C]: [JP2003-372646]

出 願 人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社
株式会社トクヤマ

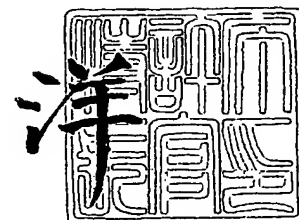


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-311245!

【書類名】 特許願
【整理番号】 P030251
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 唐渡 毅
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 千野 吉宏
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 渡辺 一孝
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 谷田部 修
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000003182
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
【代理人】
 【識別番号】 100097180
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 前田 均
【代理人】
 【識別番号】 100099900
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西出 眞吾
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111419
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大倉 宏一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117927
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐藤 美樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043339
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0010863

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ガラス転移温度が $-120\sim 0^{\circ}\text{C}$ である共役ジエン系ゴム (a) の水分散液又は溶液と、シリカの水分散液とを共凝固させて得られる、トルエン不溶分が30重量%以上の共役ジエン系ゴム-シリカ混合物 (A) に対し、

前記共役ジエン系ゴム (a) とのガラス転移温度の差の絶対値が $3\sim 100^{\circ}\text{C}$ である共役ジエン系ゴム (b) を配合して成るシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 2】

共役ジエン系ゴムシリカ混合物 (A) が、共役ジエン系ゴム (a) 100重量部に対し、25～200重量部のシリカを含有する請求項1記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 3】

共役ジエン系ゴムシリカ混合物 (A) が、共凝固後に $50\sim 220^{\circ}\text{C}$ の加熱工程を経て得られるものである請求項1又は2記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 4】

共役ジエン系ゴム (b) が、該共役ジエン系ゴム (b) 100重量部に対し1～200重量部の充填剤をさらに含有する請求項1～3のいずれかに記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 5】

共役ジエン系ゴム (a) と共役ジエン系ゴム (b) との重量比が $95:5\sim 5:95$ である請求項1～4のいずれかに記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれかに記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物に、さらに架橋剤を配合して成る架橋性シリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 7】

請求項6記載の架橋性シリカ含有共役ジエン系ゴム組成物を架橋成形してなる成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】シリカ含有共役ジエン系ゴム組成物及び成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なシリカ含有ゴム組成物に関し、さらに詳しくは、タイヤトレッド用として好適なゴム組成物及び該ゴム組成物の架橋成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤのトレッド用ゴム組成物は、低燃費性、グリップ性、機械的強度、耐摩耗性及び耐低温脆化性などの、相反する種々の特性を満足させることが要求されている。したがってゴム組成物に単一種類のゴムを用いたのではこれらの特性をバランスさせるのは困難であるため複数種類のジエンゴムを組み合わせるのが一般的である。

【0003】

さらに、複数のジエンゴムを組み合わせる際に、タイヤ用ゴム組成物の充填剤として従来から用いられているカーボンブラックの分散を制御して前記特性を改善する方法も試みられている。例えば、特許文献1には、2種以上のゴムをブレンドして得られるゴム組成物において、組成物中の一方の原料ゴムにカーボンブラックを偏在させることによりゴム組成物の物性等を制御することが開示されている。しかし、このゴム組成物は加工が困難であることが指摘されている。

【0004】

一方、カーボンブラック混練のエネルギー低減や加工性向上のために、ゴムラテックスとカーボンブラックの水性懸濁液とを混合し、共凝固させて得られる湿式法カーボンブラック充填ゴム組成物を得る方法が開示されている（例えば特許文献2参照）。この方法により得られたゴム組成物は、カーボンブラックの分散性が良好で優れた機械的特性を有していることからタイヤ用部材などに広く使用されている。

【0005】

そこで、2種以上のゴムをブレンドする際にも、一方の原料ゴムに湿式法カーボンブラック充填ゴム組成物を用いて前記加工性の問題を解決する提案がなされている（特許文献3参照）。しかしながら、これらの方法で得られたゴム組成物は、低燃費性とグリップ性という二律背反の特性の両立を従来以上に高度のレベルで要求するタイヤトレッド用の材料としては不十分であった。

【特許文献1】特開平9-67469号公報

【特許文献2】特開昭59-49247号公報

【特許文献3】特開平10-226736号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、低燃費性、ウェットグリップ性、機械的強度、耐摩耗性及び耐低温脆化性を高度にバランスさせた、タイヤトレッド用のゴム組成物及び該ゴム組成物を架橋成形してなる成形体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、シリカを充填したゴム組成物がカーボンブラックを充填したゴム組成物と比較して、低燃費性と高度のグリップ性を両立させられるということに注目した。その反面、これを架橋して得られる架橋ゴム組成物の機械的強度や耐摩耗性などに劣るという問題もあることから、前記低燃費性と高度のウェットグリップ性を維持しつつ、機械的強度や耐摩耗性も改良すべくさらに研究を進めた。その結果、共役ジエン系ゴムのラテックスとシリカの水性懸濁液とを共凝固して得られる共役ジエン系ゴムシリカ混合物であって、該混合物中の、シリカとシリカに結合して溶媒不溶化した共役ジエン系ゴム成分（溶媒不溶分）の総量の割合が特定以上である混合物に、前記共役ジエン系ゴムとのガラス転移

温度の差が特定範囲の別の共役ジエン系ゴムとを配合して得られるシリカ充填共役ジエン系ゴム組成物を用いることにより、低燃費性、ウェットグリップ性、機械的強度、耐摩耗性及び耐低温脆化性を高度にバランスさせた、タイヤトレッド用のゴム組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明によれば、以下の1～7の発明が提供される。

【0009】

1. ガラス転移温度が $-120\sim 0^{\circ}\text{C}$ である共役ジエン系ゴム(a)の水分散液又は溶液と、シリカの水分散液とを共凝固させて得られる、トルエン不溶分が30重量%以上の共役ジエン系ゴム-シリカ混合物(A)に対し、

前記共役ジエン系ゴム(a)とのガラス転移温度の差の絶対値が $3\sim 100^{\circ}\text{C}$ である共役ジエン系ゴム(b)を配合して成るシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【0010】

2. 共役ジエン系ゴムシリカ混合物(A)が、共役ジエン系ゴム(a)100重量部に対し、25～200重量部のシリカを含有する前記1記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【0011】

3. 共役ジエン系ゴムシリカ混合物(A)が、共凝固後に $50\sim 220^{\circ}\text{C}$ の加熱工程を経て得られるものである前記1又は2記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【0012】

4. 共役ジエン系ゴム(b)が、該共役ジエン系ゴム(b)100重量部に対し1～200重量部の充填剤をさらに含有する前記1～3のいずれかに記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【0013】

5. 共役ジエン系ゴム(a)と共役ジエン系ゴム(b)との重量比が $95:5\sim 5:95$ である前記1～4のいずれかに記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【0014】

6. 前記1～5のいずれかに記載のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物に、さらに架橋剤を配合して成る架橋性シリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【0015】

7. 前記6記載の架橋性シリカ含有共役ジエン系ゴム組成物を架橋成形してなる成形体。

【発明の効果】**【0016】**

本発明によれば、低燃費性、ウェットグリップ性、機械的強度、耐摩耗性及び耐低温脆化性を高度にバランスさせた、タイヤトレッド用のゴム組成物及び該ゴム組成物を架橋成形してなる成形体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0017】**

〔共役ジエン系ゴム-シリカ混合物(A)〕

本発明で用いる共役ジエン系ゴム-シリカ混合物(A)は、共役ジエン系ゴム(a)の水分散液又は溶液と、シリカの水分散液とを共凝固させて製造され、トルエン不溶分が30重量%以上のものである。前記トルエン不溶分とは、前記共役ジエン系ゴム-シリカ混合物(A)をトルエンに溶解させた結果、トルエンに溶解しない成分のことであり、シリカに化学的に結合した共役ジエン系ゴム(いわゆるバウンドラバー)及びシリカを含む。

【0018】

共役ジエン系ゴム-シリカ混合物(A)中のトルエン不溶分の含有量は、 $42\sim 80$ 重量%が好ましく、 $45\sim 70$ 重量%が特に好ましい。トルエン不溶分が30重量%より少ないと、混合物(A)中のシリカと共役ジエン系ゴム(a)の結合が弱く、機械的強度、耐摩耗性及び低燃費性の悪化を招く。また、該共役ジエン系ゴム(a)とガラス転移温

度 (Tg) の異なる共役ジエン系ゴム (b) を配合した場合、さらには充填剤を配合した場合に、本発明の目的である耐低温脆化性などの特性を向上させることが困難となる。これに対し、トルエン不溶分が前記範囲にあると、最終的に得られるシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物が、低燃費性、ウェットグリップ性、機械的強度、耐摩耗性及び耐低温脆化性の全てにより優れる。なお、トルエン不溶分が上述した範囲であっても、乾式混合で得られるシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物は前記特性において十分な効果は得られない。

【0019】

混合物 (A) 中の共役ジエン系ゴム (a) は、ガラス転移温度 (Tg) が $-120 \sim 0$ °C、好ましくは $-80 \sim -15$ °C、特に好ましくは $-60 \sim -25$ °C のものである。Tg が低過ぎる共役ジエン系ゴムを製造するのが困難であり、Tg が高過ぎると低燃費性、耐低温脆化性に劣る。

【0020】

混合物 (A) 中のシリカは、公知の方法により得られる乾式シリカ、湿式シリカ、ゾル-ゲル法シリカ及びコロイダルシリカなどを用いることができる。湿式シリカは、珪酸アルカリを酸で中和することによって得られる沈降シリカやゲル法シリカが代表的であり、鉱酸の一部もしくは代わりに硫酸アルミニウムを用いて中和反応させた金属塩を多く含有した沈降シリカも用いることもできる。本発明においては、ゴムの補強性、生産性に優れる湿式シリカ、特に沈降シリカを用いるのが好ましい。

【0021】

上記シリカは、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) の吸着により測定した比表面積が、 $40 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが好ましく、 $50 \sim 280 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのがより好ましく、 $60 \sim 260 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが最も好ましい。また、上記シリカは、窒素の吸着法により測定した比表面積 (S_{BET}) が $50 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが好ましく、 $60 \sim 280 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのがより好ましく、 $70 \sim 260 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが最も好ましい。さらに、上記シリカのジブチルフタレート吸油量 (以下、単に吸油量という) は $100 \sim 400 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であるのが好ましく、 $110 \sim 350 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であるのがより好ましく、 $120 \sim 300 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であるのが最も好ましい。

【0022】

本発明においては、前記の比表面積、吸油量を有するシリカを用いた場合、得られるシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物からなる成形体の引張強度、耐摩耗性及び低燃費性等により優れる。これらのシリカは、単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0023】

本発明で用いる共役ジエン系ゴム-シリカ混合物 (A) は、シリカの含有量が、共役ジエン系ゴム (a) 100重量部に対し、 $25 \sim 200$ 重量部であるのが好ましく、 $30 \sim 150$ 重量部がより好ましく、 $35 \sim 100$ 重量部が特に好ましい。共役ジエン系ゴム (a) 100重量部に対するシリカの含有量が多すぎると、得られるシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物が硬くなりすぎ、混練加工性が悪化し、機械的強度や耐摩耗性が悪化する場合があり、逆に少なすぎると、特に低温脆化性を向上させることが困難になる。

【0024】

本発明においては、共役ジエン系ゴム-シリカ混合物 (A) に、さらにカチオン性物質を配合することが好ましい。混合物 (A) 中にカチオン性物質を配合させることで、共凝固物を容易に得ることができ、さらに容易にトルエン不溶分を生成させることができる。

【0025】

混合物 (A) 中のカチオン性物質の含有量は、該混合物 (A) に含まれるシリカ 100重量部に対し、好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量部、より好ましくは $0.5 \sim 7.5$ 重量部、さらに好ましくは $1 \sim 6$ 重量部とする。カチオン性物質の含有量が少なすぎると、混合物 (A) のトルエン不溶分が低下する傾向があり、多すぎると、制御よくゴム混合物を得ることが困難になり、また、耐摩耗性の悪化を招く場合がある。

【0026】

本発明において、カチオン性物質を用いると、シリカと共役ジエン系ゴムとの親和性を適度に調整でき、共役ジエン系ゴム中に均一にシリカが充填され易く、加硫速度の短縮が容易となる。カチオン性物質としては、例えば、カチオン性界面活性剤やカチオン性高分子を挙げることができる。

【0027】

上記カチオン性界面活性剤としては、ステアリルアミンアセテートなどのアルキルアミンアセテート類、ステアリルアミン塩酸塩などのアルキルアミン塩酸塩類、ラウリルジメチルアミノオキサイドなどのアルキルアミノオキサイド類、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのアルキルアンモニウムハライド類、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドなどのアルキルアリールアンモニウムハライド類、ステアリルベタインなどのアルキルベタイン類などが挙げられる。

【0028】

また、上記カチオン性高分子としては、水に溶解させた際に電離してカチオン性を示す高分子が何等制限なく使用される。例えば、1～3級のアミノ基やそのアンモニウム塩基、および4級アンモニウム塩基を有するモノマーを重合して得られるものが好適に使用される。さらに、上記した効果を阻害しない範囲で、その他のモノマーと共重合したものでも良い。

【0029】

好適なカチオン性高分子を具体的に例示すると、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアミドアミン、ポリアミノアルキルアクリレート、ポリアミノアルキルメタアクリレート、ポリアミノアルキルアクリルアミド、ポリエポキシアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエステルポリアミン、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミド縮合物等及びそれらのアンモニウム塩、更に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリル酸エステルメチルクロライド等の4級アンモニウム塩基を有した高分子を挙げることができる。

【0030】

また、上記カチオン性高分子の重量平均分子量は、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは2,000～900,000、最も好ましくは3,000～800,000である。上記重量平均分子量を1,000以上により、加硫ゴムの引張強度や耐摩耗性などが向上し、また、上記重量平均分子量を1,000,000以下により、ゴム中でのシリカ分散が良好となる。本発明においては、ゴム組成物の加硫生産性が高く、加硫して得られる加硫ゴムの引張強度や耐摩耗性が優れる点でカチオン性高分子を用いるのが好ましい。上記カチオン性界面活性剤、カチオン性高分子は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0031】

本発明においては、共役ジエン系ゴム—シリカ混合物(A)に、さらにシランカップリング剤を含有することが好ましい。混合物(A)中にシランカップリング剤を含有することで、成形体の耐低温脆化性、ウェットグリップ性、低燃費性および耐摩耗性がさらに改善される。

【0032】

混合物(A)中のシランカップリング剤の含有量は、該混合物(A)に含まれるシリカ100重量部に対し、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～15重量部、最も好ましくは1～10重量部である。シランカップリング剤の含有量が少なすぎると、得られるゴム組成物の機械的強度や耐摩耗性が悪化する傾向があり、多すぎても本発明の改善効果は変わらない。

【0033】

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3,4-

エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィドなどや、特開平6-248116号公報に記載される γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテラスルフィドなどのテトラスルフィド類などを挙げることができる。混練時のスコッチを避けられるので、シランカップリング剤は、一分子中に含有される硫黄が4個以下のものが好ましい。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】

本発明においては、上記カチオン性物質やシランカップリング剤をそれぞれ単独で用いても良いし、併用しても良い。

【0035】

本発明で用いる共役ジエン系ゴム-シリカ混合物(A)を製造する方法は、共役ジエン系ゴム(a)の水分散液又は溶液、シリカの水分散液、及び必要に応じてさらにカチオン性物質やシランカップリング剤を混合し、共役ジエン系ゴム(a)をシリカとともに共凝固させる方法が採用される。

【0036】

混合物(A)にシランカップリング剤及びカチオン性物質とを含有させる場合に、たとえば、シランカップリング剤を共役ジエン系ゴム(a)の水分散液又は溶液に含有させ、カチオン性物質をシリカの水分散液に含有させることができる。

【0037】

共役ジエン系ゴム(a)の水分散液又は溶液としては、混合物(A)中でシリカを高度に分散させるために、共役ジエン系ゴム(a)の重合後であり、かつ乾燥前の共役ジエン系ゴム(a)の水分散液又は溶液(より好ましくは水分散液)を用いることが好ましい。さらに混合後に均一に凝固させるためには、共役ジエン系ゴム(a)の水分散液として、共役ジエン系ゴム(a)の乳化液又は懸濁液を用いることがより好ましい。

【0038】

水分散液又は溶液中の共役ジエン系ゴム(a)の濃度は、特に限定されず、目的、用途に応じて適宜設定すれば良い。通常は1~80重量%、好ましくは3~55重量%、特に好ましくは5~30重量%の範囲である。この範囲にあるときに共凝固の制御性が良い。

【0039】

本発明では、シリカを均一に本発明のゴム組成物中に分散させるために、シリカを水分散液の形で用いる。特に、シリカ製造上の比表面積や吸油量等の制御の正確さと高度なシリカ分散性を両立するには、湿式法で合成し洗浄した後であり、乾燥前のシリカケーキを水分散液とした水性懸濁液(シリカの懸濁液)がより好ましい。

【0040】

水分散液中のシリカの平均粒子径は、特に限定されず、目的とする用途を勘案して適宜決定されればよい。一般的には、0.1~50 μ mの範囲が好適に使用される。上記平均粒子径を0.1 μ m以上にすることにより、シリカの自己凝集性による分散不良を防ぐことができ、得られるゴム組成物の硬度が良好になる。一方、平均粒子径を50 μ m以下とすることにより、ゴム中でのシリカの分散が良好となり、十分な補強性や低燃費性が得られる。中でも、タイヤに用いられる場合は、シリカの平均粒子径を1 μ m~30 μ mとするのが好ましい。

【0041】

シリカの粒子径の調整は、凝固前であればいずれの段階で行なってもよく、また、その調整は、特に制限なく公知の方法が使用できる。例えば、乾式粉碎法、湿式粉碎法により得ることができる。また、湿式粉碎法によりシリカの粒子径を調整する場合は、水、有機溶媒または共役ジエン系ゴム(a)の水分散液又は溶液中、もしくはこれらの混合溶液中にて調整することができる。

【0042】

水分散液中のシリカの濃度は、通常は、1～40重量%のものが好適に使用される。この範囲にあるときにシリカの水分散液の流動性が良くなり、共凝固の制御性が良く、均一なゴム組成物を得ることが出来る。

【0043】

共凝固の方法については、共役ジエン系ゴム (a) 中にシリカが均一に取り込まれた共凝固物を得る方法であれば何等制限されず、公知の技術が適用できる。たとえば、シリカをカチオン性物質、シリル化剤、有機ケイ素化合物で処理することによって、共役ジエン系ゴム (a) との親和性を向上させて、シリカと共役ジエン系ゴム (a) を共凝固させる方法等が挙げられる。中でもカチオン性物質を用いることが、収率、生産性よく、得られる点で、より好ましい。

【0044】

また、凝固時の pH は、3.5～8.0 とするのが好ましく、共役ジエン系ゴム (a) の水分散液の添加量が過剰であると pH が上昇するため酸を添加して pH を調整するのが好ましい。

【0045】

なお、共役ジエン系ゴム (a) の水分散液又は溶液とシリカとを混合し、共役ジエン系ゴム (a) をシリカとともに共凝固させる方法において、ゴムの凝固を完結させるために、硫酸、磷酸、塩酸などの無機酸；蟻酸、酢酸、酪酸などの有機酸；硫酸アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどの塩を用いることができる。

【0046】

混合物 (A) に伸展油を配合する場合には、凝固が始まる以前に系中に添加するのが好ましく、あらかじめ共役ジエン系ゴム (a) の水分散液又は溶液と混ぜておくことがより好ましい。

【0047】

凝固温度は、10℃～90℃で行われることが好ましく、20℃～80℃がより好ましい。凝固の方法は特に制限なく、一般的には、プロペラ、ディスパー、ホモジナイザー等の一般的な分散装置を用いて混合する方法が採用される。

【0048】

上記方法で得られる、シリカが分散した共凝固物のろ過、水洗、脱水、乾燥等、各々の工程についても特に制限されることはなく、一般的に用いられる方法を適宜使用すれば良い。共凝固により生じるゴムとシリカの固形物（以下、クラムという）と液体成分（以下、セラムという）を分離し、得られたクラムを水洗し、ろ過後、スクリーン、遠心分離、デカンター、フィルタープレス、スクイザ等で水分を絞って脱水し、次いで押出乾燥機、熱風式乾燥機、攪拌翼を有する間接加熱式容器などで乾燥し、顆粒状、ペレット状、シート状あるいはブロック状に成形する方法が採用される。また、クラムとセラムを分離することなく、噴霧乾燥することにより、クラムを粉状に成形することができる。

【0049】

本発明では、上記共凝固後に、混合物 (A) を加熱することが好ましい。混合物 (A) を加熱することにより、共凝固後の混合物 (A) 中のトルエン不溶分量の制御が容易になる。

【0050】

加熱温度は、好ましくは50～220℃、より好ましくは70～200℃、特に好ましくは90～180℃である。加熱温度が低すぎると、加熱した場合の効果が効率的に得られず、高すぎると混合物 (A) が劣化する傾向にある。加熱時間は、通常、5秒～720分程度、好ましくは30秒～120分程度とする。特に好ましくは1分～30分程度である。

【0051】

加熱は、例えば、共凝固で得られたクラムを加熱乾燥する方法や、共凝固で得られたクラムを加熱混練する等の手段により行うことができる。加熱は、混合物 (A) の脱水時、乾燥時、後述する他の配合剤との乾式混練時のいずれのタイミングで行っても良い。この

加熱工程は、混合物 (A) 中にシランカップリング剤を含む場合により効果的である。これは、共役ジエン系ゴムがシランプリング剤を介してシリカと強固に結合するによる。

【0052】

本発明において、混合物 (A) 中にシランカップリング剤を含有させる場合は、その方法は、特に制限されず、予め前述のシリカの水分散液に配合しておいてもよく、上記カチオン性物質とシリカの混合物に配合してもよい。また、本発明においては、後述するロールやバンパリーミキサーでの混練時に配合して混合しても、これら全ての段階で少量ずつ分割して混合してもよい。

【0053】

本発明においては、混合物 (A) を製造する際に、充填剤や配合剤を適宜配合してもよい。ここでの充填剤や配合剤としては、カーボンブラック、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン-シリカ・デュアル・フェイズ・フィラー、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、水酸化アルミニウム等の他に、例えば、老化防止剤；活性剤；可塑剤等が挙げられる。

【0054】

充填剤の総量は、共役ジエン系ゴム (a) および (b) の総量 100 重量部に対し 20 ~ 200 重量部が好ましく、30 ~ 150 重量部がより好ましく、所望の濃度となるように用いれば良い。

【0055】

カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどを用いることができる。これらの中でも、特にファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEFなどのグレードのものが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0056】

活性剤としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどが挙げられる。

【0057】

〔共役ジエン系ゴム (b) 〕

本発明で用いる共役ジエン系ゴム (b) は、前記共役ジエン系ゴム (a) との Tg の差の絶対値が 3 ~ 100 °C、好ましくは 10 ~ 95 °C、特に好ましくは 20 ~ 90 °C のものである。Tg の差の絶対値が小さすぎると、ゴム (b) を配合することによる効果が得られず、逆に差の絶対値が大きすぎると、低燃費性、耐低温脆化性に劣る。

【0058】

前記共役ジエン系ゴム (b) は、Tg が、好ましくは -120 ~ 40 °C、より好ましくは -110 ~ 35 °C、特に好ましくは -100 ~ 30 °C のものである。

【0059】

共役ジエン系ゴム (b) には、本発明の効果を阻害しない限り充填剤を配合することができる。充填剤としては、特に限定されず、目的に応じて、シリカや水酸化アルミニウムなどの金属酸化物、カーボンブラック、カーボン-シリカ・デュアル・フェイズ・フィラー、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、コーンスターチなどが挙げられる。

【0060】

充填剤の配合量は、共役ジエン系ゴム (b) 100 重量部に対し、好ましくは 1 ~ 200 重量部、より好ましくは 30 ~ 150 重量部、特に好ましくは 40 ~ 100 重量部である。充填剤の配合量が多すぎると、充填剤の分散が困難となり、低燃費性、耐摩耗性、機械強度などが悪化する傾向がある。共役ジエン系ゴム (b) に充填剤を配合する方法は、乾式混合であっても湿式混合であっても良い。

【0061】

前記充填剤を配合する場合に、共役ジエン系ゴム (b) は、前記充填剤と親和性の高い

官能基で変性されたものであることが好ましい。そのような官能基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、アルコキシシリル基及び錫含有基などが挙げられる。共役ジエン系ゴム (b) を変性させて前記官能基を導入する方法としては、例えば、国際公開 WO96/16118 号公報、特開平 9-235323 号公報、特開 2002-284814 号報、等に記載されている方法を用いることができる。

【0062】

また、共役ジエン系ゴム (b) には、シランカップリング剤、その他の配合剤が含有させてもよい。

【0063】

上述した共役ジエン系ゴム (a) 及び (b) としては、天然ゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム、スチレンブタジエンイソprene共重合ゴム、ブタジエンイソprene共重合ゴム、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合ゴムなどが挙げられる。中でも、天然ゴム、スチレンブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴムが好ましい。これらの共役ジエン系ゴム (a)、(b) は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、アミノ基及びエポキシ基等を有していても良い。

【0064】

共役ジエン系ゴム (a) 及び (b) のムーニー粘度 (ML_{1+4} , $100^{\circ}C$) は、10~200、好ましくは 30~150 の範囲である。

【0065】

スチレンブタジエン共重合ゴム、スチレンブタジエンイソprene共重合ゴム、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合ゴム等に含有されるスチレン共重合ジエン系ゴムのスチレン量は 1~55 重量%、好ましくは 5~50 重量%、より好ましくは 20~45 重量% である。スチレン量が多すぎると、耐低温脆化性、低燃費性、耐摩耗性に劣る傾向がある。これらの共役ジエン系ゴム (a) 及び (b) は、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。前記共役ジエン系ゴム (a) 及び (b) を 2 種以上組み合わせて用いる場合には、全ての共役ジエン系ゴム (b) が、全ての共役ジエン系ゴム (a) に対してそのガラス転移温度の差の絶対値が 3~100 $^{\circ}C$ であることが必要である。

【0066】

但し、本発明のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物には、前記共役ジエン系ゴム (a) とそのガラス転移温度の差の絶対値が 3~100 $^{\circ}C$ の範囲にない、前記共役ジエン系ゴム (b) 以外の他の共役ジエン系ゴムの、本発明の効果を損ねない範囲にて配合してもよい。その場合に、このような共役ジエン系ゴムの配合量は、共役ジエン系ゴムの総重量中に、好ましくは 20 重量%以下、より好ましくは 10 重量%以下、特に好ましくは 5 重量%以下である。この範囲を外れると目的とする効果が得られ難くなる。

【0067】

本発明においては、共役ジエン系ゴム (a)、(b) に、伸展油を混合してもよい。伸展油としては、ゴム工業において通常使用されるものが使用でき、パラフィン系、芳香族系、ナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤の場合には、多環芳香族の含有量が 3%未満であることが好ましい。この含有量は、IP346 の方法 (英国の THE INSTITUTE OF PETROLEUM の検査方法) により測定される。油展を行う場合、その量は、共役ジエン系ゴム (a)、(b) 100 重量部に対し、通常 5~100 重量部、好ましくは 10~60 重量部、特に好ましくは 20~50 重量部である。

【0068】

混合物 (A) と共役ジエン系ゴム (b) との配合割合は、混合物 (A) 中の共役ジエン系ゴム (a) と共役ジエン系ゴム (b) との重量比が、好ましくは 95:5~5:95、より好ましくは 90:10~10:90、特に好ましくは、80:20~20:80 となるように配合する。ゴム (a) 及びゴム (b) のいずれかの重量比が少なすぎると、本発明の効果が得られないことがある。

【0069】

混合物(A)と共役ジエン系ゴム(b)との配合方法は、特に限定されず、バンバリー、ニーダーや押出し混合機での混合などの公知の方法が用いられる。

【0070】

本発明の架橋性シリカ含有共役ジエン系ゴム組成物は、前記のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物にさらに架橋剤を配合して成るものである。

【0071】

架橋剤としては、例えば、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化物、有機多価アミン化合物、メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。架橋剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.3～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

【0072】

本発明のゴム組成物には、常法に従って、架橋促進剤、架橋活性化剤、スコッチ防止剤などを、それぞれ必要量含有させることができる。

【0073】

架橋促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-ト-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤、チオウレア系架橋促進剤、チアゾール系架橋促進剤、チウラム系架橋促進剤、ジチオカルバミン酸系架橋促進剤、キサントゲン酸系架橋促進剤などの架橋促進剤が挙げられる。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられるが、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが好ましい。架橋促進剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.3～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

【0074】

架橋活性化剤としては、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸や活性亜鉛華、亜鉛華などの酸化亜鉛などを用いることができる。これらの架橋活性化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。架橋活性化剤の配合割合は、架橋活性化剤の種類により適宜選択される。

【0075】

本発明のシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物に、上記配合剤を配合する場合には、常法に従って各成分を混練する。例えば、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とシリカ充填ゴム組成物と必要に応じてその他のゴムや補強剤を混練後、その混練物に架橋剤と架橋促進剤を混練してゴム組成物を得ることができる。架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とシリカ充填ゴム組成物との混練温度は、好ましくは20～200℃、より好ましくは80～190℃、特に好ましくは120～180℃の範囲とする。次いで、得られた混練物を、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下まで冷却した後、それと架橋剤および架橋促進剤とを混練する。

【0076】

本発明の成形体は、上記の架橋性シリカ含有共役ジエン系ゴム組成物を架橋成形してなる。

【0077】

架橋方法は特に限定されず、架橋物の性状、大きさなどに応じて選択すればよい。金型中に架橋性ゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、予め成形しておいた架橋性ゴム組成物を加熱して架橋しても良い。架橋温度は、好ましくは120～200℃、より好ましくは100～190℃、最も好ましくは120～180℃である。

【0078】

本発明の成形体は、その特性を生かす各種用途、例えば、トレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ用部材；ホース、窓枠、ベルト、靴

底、防振ゴム、自動車部品、免震ゴムなどのゴム部材；耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等の樹脂強化ゴム部材；などに利用できる。なかでも、タイヤ用部材として好適であり、低燃費タイヤのタイヤトレッドとして特に好適である。

【実施例】

【0079】

本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。

【0080】

(1) シリカの平均粒子径

光散乱回折式の粒度分布測定装置（コールター社製、コールターLS-230）を用いて体積基準中位径を測定し、この値を平均粒子径として採用した。

【0081】

(2) 比表面積

a) セチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB）の吸着による比表面積（S_{CTAB}）の測定

シリカ湿ケーキを乾燥器（120℃）に入れて乾燥した後、ASTM D3765-92記載の方法に準じて実施した。ただし、ASTM D3765-92記載の方法は、カーボンブラックのSCTABを測定する方法なので、若干改良を加えた方法とした。すなわち、カーボンブラックの標品であるITRB（83.0m²/g）を使用せず、別途にCTAB標準液を調整し、これによってエアロゾルOT溶液の標定を行い、シリカ表面に対するCTAB1分子あたりの吸着断面積を35平方オングストロームとしてCTABの吸着量から比表面積を算出した。これは、カーボンブラックとシリカとでは表面状態が異なるので、同一比表面積でもCTABの吸着量に違いがあると考えられるためである。

【0082】

b) 窒素吸着法による比表面積（S_{BET}）の測定

シリカ湿ケーキを乾燥器（120℃）に入れて乾燥した後、マイクロメリティクス社製のアサップ2010を使用して、窒素吸着量を測定し、相対圧0.2における1点法の値を採用した。

【0083】

(3) 吸油量

JIS K6220により求めた。

【0084】

(4) 共重合体中のスチレン単位置

JIS K6383（屈折率法）に準じて測定した。

【0085】

(5) ムーニー粘度（ML₁₊₄，100℃）

JIS K6300に準じて測定した。

【0086】

(6) ガラス転移温度

示差走査熱分析器（パーキネルマー社製DSC）を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分で-150℃から+150℃まで昇温して示差走査熱量を測定し、得られた吸熱曲線を微分して変極点を求めた。この変極点をガラス転移温度とした。

【0087】

(7) シリカ含有率

熱分析装置TG/DTA（セイコー電子工業製TG/DTA320）を用いて、乾燥試料の空気中での熱分解後の残分率及び150℃までの重量減少率を測定し、下記式を用いて算出した。実施例では、ゴム100重量部に対する量（重量部）に換算して記載した。測定条件は、空気中で昇温速度20℃/min、到達温度600℃、600℃での保持時間20分で行った。

【0088】

シリカ含有率(%) = 燃焼残分率 / [100 - (150℃までの重量減少率)] × 100
(8) トルエン不溶分

乾燥試料 0.2 g を 2 mm 角程度のサイズに切断し、280メッシュ(目開き 53 μm) のステンレス製金網で作成したカゴに入れ、60 ml のトルエン中に浸漬し、23℃で72時間静置した。72時間後、カゴを取り出しアセトンで洗浄し、40℃で12時間真空乾燥して秤量し、トルエン不溶分を求めた。

【0089】

(9) ウェットグリップ性

レオメトリックス社製造 RDA-II を用い、0.5%ねじれ、20 Hz の条件で 0℃における $\tan \delta$ を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が大きいほど、ウェットグリップ性に優れる。

【0090】

(10) 低燃費性

レオメトリックス社製造 RDA-II を用い、4.0%ねじれ、1 Hz の条件で 60℃における $\tan \delta$ を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が小さいほど低発熱性に優れる。

【0091】

(11) 耐摩耗性

JIS K6264 に従い、ランボーン摩耗試験機を用いて測定した。この特性は、指数(耐摩耗指数)で表示した。この値は、大きいほど耐摩耗性に優れる。

【0092】

(12) 引張り強度

JIS K6301 に従って、引張試験を行ない、300%伸張時の応力を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が大きいほど、引張強度特性に優れる。

【0093】

(13) 脆化温度

JIS K6261 に準じて、低温衝撃脆化試験を行った。この特性は、基準サンプルからの温度の差で示した。値が負に大きいほど、低温性能に優れることを示す。

【0094】

[共役ジエン系ゴム(a)の水分散液]

(SBRラテックス(R1)の製造)

攪拌機付き耐圧反応器に脱イオン水 200 部、ロジン酸石鹼 1.5 部、脂肪酸石鹼 2.1 部、単量体として 1,3-ブタジエン 72 部、スチレン 28 部、および t-ドデシルメルカプタン 0.12 部を仕込んだ。反応器温度を 10℃とし、重合開始剤としてジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.1 部、ソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート 0.06 部を反応器に添加した。さらにエチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.014 部と硫酸第二鉄 0.02 部とを反応器に添加して重合を開始した。

【0095】

重合転化率が 45%に達した時点で、t-ドデシルメルカプタン 0.05 部を添加して反応を継続させた。

【0096】

重合転化率が 70%に達した時点で、ジエチルヒドロキシルアミンを 0.05 部添加して反応を停止させた。

【0097】

未反応単量体を水蒸気蒸留により除去した後、重合体 100 部に対して、老化防止剤として、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン 0.21 部と 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロクイノリン 0.14 部を 60 重量%乳化水溶液の状態に添加し、固形分濃度が 24%の SBR ラテックス(R1)を得た。

【0098】

ここで、R1の一部を取り出し、R1中のSBR100部に対して、伸展油としてEnerthenel849A（ブリティッシュペトロリアム社製）を脂肪酸石鹼により66重量%乳化水溶液（以下、オイルエマルジョンという）として37.5部を添加した。その後、硫酸でpH3～5になるように調製しながら、塩化ナトリウムにより、伸展油を含むSBRラテックス（R1）を60℃で凝固し、クラム状のSBRを得た。得られたクラムを80℃の熱風乾燥機で乾燥し、固形ゴム（SBR1）を得た。得られたSBR1のスチレン量は23.5重量%であり、ガラス転移温度は-50℃であり、ムーニー粘度は49であった。

【0099】

（SBRラテックス（R2）の製造）

t-ブチルメチルメルカプタンを0.20部、重合開始剤としてジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを0.03部、ソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート（SHS）を0.04部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウムを0.01部、硫酸第二鉄を0.03部とした。老化防止剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート0.8部および2,4-ビス（n-オクチルチオメチル）-6-メチルフェノール0.12部を30重量%乳化水溶液の状態に添加し、固形分濃度が24%のSBRラテックス（R2）を得た。ここで、R2の一部を取り出し、伸展油を添加せずに、硫酸でpH3～5になるように調製した。これら以外は上記R1の製造の項と同様に、固形ゴム（SBR2）を得た。得られたSBR2のスチレン量は23.6重量%であり、ガラス転移温度は-50℃であり、ムーニー粘度は52であった。

【0100】

（SBRラテックス（R3）の製造）

SBRラテックス（R1）の製造と同様に実施し、固形分濃度が24%のSBRラテックス（R3）を得た。なお、対応する固形ゴム（SBR3）のスチレン量は35.0重量%であり、ガラス転移温度は-40℃であり、ムーニー粘度は49であった。

【0101】

〔シリカの水分散液〕

（シリカの水懸濁液（S1）の製造）

温度調節機付きの1m³ステンレス製反応容器に珪酸ナトリウム水溶液（SiO₂濃度：10g/L、モル比：SiO₂/Na₂O=3.41）230Lを投入し、85℃に昇温した。次に、22%硫酸73Lと珪酸ナトリウム水溶液（SiO₂濃度：90g/L、モル比：SiO₂/Na₂O=3.41）440Lを同時に120分かけて投入した。10分間熟成後、22%硫酸16Lを15分かけて投入した。上記反応は反応液温度を85℃に保持し、反応液を常時攪拌しながら行い、最終的に反応液のpHが3.2のシリカスラリーを得た。

【0102】

得られたシリカスラリーをフィルタープレスで水洗、ろ過し、シリカ固形分が23%のシリカ湿ケーキ（SK1）を得た。ここで、得られたシリカ湿ケーキ（SK1）の一部を乾燥し、シリカ粉末（sk1）を得た。このシリカ粉末（sk1）のBET比表面積（S_{BET}）、CTAB比表面積（S_{CTAB}）、吸油量及び含水率を測定した。その結果、BET比表面積（S_{BET}）は201m²/g、CTAB比表面積（S_{CTAB}）は190m²/g、吸油量は210ml/100g、含水率は7.1重量%であった。

【0103】

得られたシリカ湿ケーキ（SK1）及び純水を、水性懸濁液中のシリカ固形分濃度が15%になるように、ホモジナイザーを用いてシリカ湿ケーキを粉碎しながら混合し、次いで、カチオン性物質（ポリジアリルメチルアンモニウムクロライド）をシリカ固形分100重量部に対して3重量部となるように混合し、カチオン性物質を含有するシリカ水性懸濁液（S1）を得た。水性懸濁液（S1）中のシリカの粒子径は15μmであった。

【0104】

（シリカの水懸濁液（S2）の製造）

珪酸ナトリウム水溶液（上記 S 1 の製造の項と同じ成分）1 5 0 L を投入し、9 5 ℃ に昇温した。次に、2 2 % 硫酸 7 8 L と珪酸ナトリウム水溶液（上記 S 1 の製造の項と同じ成分）4 6 1 L を同時に 1 9 0 分かけて投入した。1 0 分間熟成後、2 2 % 硫酸 1 5 L を 1 5 分かけて投入した。上記反応は反応液温度を 9 5 ℃ に保持し、反応液を常時攪拌しながら行い、最終的に反応液の pH が 3. 1 のシリカスラリーを得た。

【0 1 0 5】

得られたシリカスラリーをフィルタープレスでろ過、水洗し、シリカ固形分が 2 7 % のシリカ湿ケーキ（S K 2）を得た。ここで、得られたシリカ湿ケーキ（S K 2）の一部を乾燥し、シリカ粉末（s k 2）を得た。このシリカ粉末（s k 2）の B E T 比表面積（S_{B E T}）、C T A B 比表面積（S_{C T A B}）、吸油量及び含水率を測定した。その結果、B E T 比表面積（S_{B E T}）は 1 0 0 m² / g、C T A B 比表面積（S_{C T A B}）は 9 3 m² / g、吸油量は 1 6 5 m l / 1 0 0 g、含水率は 4. 5 重量%であった。

【0 1 0 6】

得られたシリカ湿ケーキ（S K 2）及び純水を、水性懸濁液中のシリカ固形分濃度が 1 5 % になるように、ホモジナイザーを用いてシリカ湿ケーキを粉碎しながら混合し、次いで、カチオン性物質（ポリジジシアンジアミド・塩化アンモニウム・ホルムアルデヒド重縮合物）をシリカ固形分 1 0 0 重量部に対して 6 重量部となるように混合し、得られたシリカ湿ケーキ（s K 2）及び純水を、上記 S 1 の製造の項と同様に処理して、カチオン性物質を含有するシリカ水性懸濁液（S 2）を得た。水性懸濁液（S 2）中のシリカの粒子径は 1 5 μ m であった。

【0 1 0 7】

〔共役ジエン系ゴムーシリカ混合物（A）〕

（S B Rーシリカ混合物（A 1）の製造）

まず、上記 S 1 の製造の項で得られたシリカ水性懸濁液（S 1）8 0 4 部を純水 2 0 0 0 部で希釈し、5 0 ℃ に昇温した。

【0 1 0 8】

次に、上記希釈されたシリカ水性懸濁液に、上記 R 1 の製造の項で得られた S B R ラテックス（R 1）7 5 0 部とオイルエマルション 1 0 1 部との混合物を攪拌下、添加してシリカとゴムの共凝固物を含む混合液を得た。

【0 1 0 9】

次に、上記混合液に 1 0 % 硫酸を添加し凝固を完結させ、凝固物を得た。

【0 1 1 0】

得られた凝固物を 4 0 メッシュの金網で回収し、7 0 ℃ で真空乾燥して、S B Rーシリカ混合物（A 1）を得た。本製造例では、混合物（A 1）の脱水時に、7 0 ℃ の温度で 6 0 0 分間、加熱を行った。混合物（A 1）中のシリカの含有率は、S B R 固形分 1 0 0 重量部に対して 6 5. 3 重量部であった。またトルエン不溶分は 4 7 重量%であった。

【0 1 1 1】

（S B Rーシリカ混合物（A 2）の製造）

オイルエマルションを用いずに、上記 R 2 の製造の項で得られた S B R ラテックス（R 2）7 5 0 部と、上記 S 2 の項で得られたシリカ水性懸濁液（S 2）5 7 4 部とした以外は、上記 A 1 の製造の項と同様に行い、S B Rーシリカ混合物（A 2）を得た。混合物（A 2）中のシリカの含有率は、S B R 固形分 1 0 0 重量部に対して 4 6. 4 重量部であった。またトルエン不溶分は、4 2 重量%であった。

【0 1 1 2】

（S B Rーシリカ混合物（A 3）の製造）

上記 R 3 の製造の項で得られた S B R ラテックス（R 3）を用い、オイルエマルションに S i 6 9（デグッサ社製）2. 5 部を混合し、上記 S 2 の項で得られたシリカ水性懸濁液（S 2）8 2 6 部を用いた以外は、上記 A 1 の製造の項と同様に行い、凝固物を得た。この凝固物を 4 0 メッシュの金網で回収して、特願 2 0 0 3 - 1 8 8 3 3 1 号に記載した二軸押出機を用いて、脱水ゾーンの温度は 1 1 5 ℃、乾燥ゾーンの温度は 1 6 0 ℃として

、脱水、乾燥し、SBR-シリカ混合物 (A3) を得た。本製造例では、混合物 (A3) の脱水および乾燥時に、それぞれ 115℃、160℃の温度でいずれも約 2 分間分間、加熱を行った。混合物 (A3) 中のシリカの含有率は、SBR 固形分 100 重量部に対して 66.8 重量部であった。またトルエン不溶分は、48 重量%であった。

【0113】

〔実施例 1〕

まず、第 1 工程では、表 1 に示す配合量で、上記 A1 の製造の項で得られた SBR-シリカ混合物 (A1) に対し、シランカップリング剤 (Si75：デグッサ社製)、亜鉛華 (粒度 0.4 μm、亜鉛華 #1：本荘ケミカル社製)、ステアリン酸、老化防止剤 (ノクラック 6C：大内新興社製) を 50℃オープンロールで混合し、ゴム組成物 1 を得た。この工程にてゴム組成物 1 の温度は約 80℃となり、約 4 分間の加熱を受けた。ゴム組成物 1 のトルエン不溶分は、55 重量%であった。

【0114】

次に、第 2 工程では、バンバリーミキサー (東洋精機製ラボプラスミル型式 100C ミキサータイプ B-250) を用いて、表 1 に示す配合量の SBR (Nipol 9521 (スチレン量 45 重量%、ガラス転移温度 -28℃、油展量 37.5 部、ムーニー粘度 50)：日本ゼオン社製) を 0.5 分間素練りした後、カーボンブラック (シースト 7 HM：東海カーボン社製)、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤 (ノクラック 6C) の各配合剤を表 1 に示す配合量で加え、3.5 分間混練して、ゴム組成物 2 を得た。混練終了時の温度は 125℃であった。

【0115】

次に、第 3 工程では、表 1 に示す配合量で、上記ゴム組成物 1 とゴム組成物 2 とを上記のバンバリーミキサーで 3 分間混練した。混練終了時の排出温度は 140℃であった。

【0116】

次に、第 4 工程では、表 1 に示す配合量で、混練後のゴム組成物に対して、硫黄および架橋促進剤 (CBS：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドと DP G：ジフェニルグアニジン) とを 50℃のオープンロールで混練した後、シート状で、本発明のゴム組成物を得た。

【0117】

得られたゴム組成物を 160℃で 15 分プレス加硫して試験片を作製し、各物性 (ウェットグリップ性、低燃費性、耐摩耗性、引張強度、脆化温度) を測定した。結果を表 2 に示す。

【0118】

〔比較例 1〕

まず、第 1 工程では、表 1 に示す配合量で、上記 R1 の製造の項で得られた SBR1 と、SBR (Nipol 9521) とを、0.5 分間素練りした後、表 1 に示す配合剤を加え、4.5 分間混練し、ゴム組成物 3 を得た。混練終了時の排出温度は 150℃であった。

【0119】

次に、第 2 工程を行わずに、第 3 工程では、表 1 に示す配合量で、上記ゴム組成物 3 を上記のバンバリーミキサーで 3 分間混練した。混練終了時の排出温度は 140℃であった。

【0120】

次に、第 4 工程では、表 1 に示す配合量で、混練後のゴム組成物に対して、表 1 に示す配合剤を加え、その他は実施例 1 と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0121】

〔比較例 2〕

まず、第 1 工程では、表 1 に示す配合量で、上記 R1 の製造の項で得られた SBR1 に対して、表 1 に示す配合剤を加え、4.5 分間混練し、ゴム組成物 4 を得た。ゴム組成物

4 の混練終了時の排出温度は 1 5 0 ℃であった。得られたゴム組成物 4 のトルエン不溶分は、5 2 重量％であった。

【0 1 2 2】

次に、第 2 工程では、実施例 1 の第 2 工程と同様の方法でゴム組成物 2 を得た。

【0 1 2 3】

次に、第 3 工程では、表 1 に示す配合量で、上記ゴム組成物 4 とゴム組成物 2 とをバンバリーミキサーで 3 分間混練した。

【0 1 2 4】

次に、第 4 工程では、実施例 1 の第 4 工程と同様の方法で、混練後のゴム組成物に対して、表 1 に示す配合剤を加え、その他は実施例 1 と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0 1 2 5】

〔比較例 3〕

まず、第 1 工程では、比較例 2 の第 1 工程と同様の方法でゴム組成物 4 を得た。

【0 1 2 6】

次に、第 2 工程を行わずに、第 3 工程では、表 1 に示す配合量で、得られたゴム組成物 4 に対して、得られたゴム組成物 4 と SBR (N i p o l 9 5 2 1) とを、0. 5 分間素練りした後に、表 1 に示す配合剤を加え、バンバリーミキサーで 3 分間混練した。混練終了時の排出温度は 1 4 0 ℃であった。

【0 1 2 7】

次に、第 4 工程では、実施例 1 の第 4 工程と同様の方法で、混練後のゴム組成物に対して、表 1 に示す配合剤を加え、その他は実施例 1 と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【表 1】

表 1

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
第1工程				
混合機	ロール	バンバリー	バンバリー	バンバリー
配合				
混合物(A1)	204.5	—	—	—
混合物(A1)中のトルエン不溶分(重量%)	47	—	—	—
SBR1	—	68.75	137.5	137.5
Nipol9521	—	68.75	—	—
シリカ粉末(sk1)	—	35	70	70
シランカップリング剤	6.5	3.25	6.5	6.5
カーボンブラック	—	35	—	—
亜鉛華	2	3	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2
生成ゴム組成物	ゴム組成物1	ゴム組成物3	ゴム組成物4	ゴム組成物4
第2工程				
混合機	バンバリー	—	バンバリー	—
Nipol9521	137.5	—	137.5	—
プロセスオイル	—	—	—	—
カーボンブラック	70	—	70	—
亜鉛華	4	—	4	—
ステアリン酸	2	—	2	—
老化防止剤	2	—	2	—
生成ゴム組成物	ゴム組成物2	—	ゴム組成物2	—
第3工程				
混合機	バンバリー	バンバリー	バンバリー	バンバリー
ゴム組成物1	109	—	—	—
ゴム組成物2	107	—	107	—
ゴム組成物3	—	215	—	—
ゴム組成物4	—	—	108	108
Nipol9521	—	—	—	68.75
カーボンブラック	—	—	—	35
亜鉛華	—	—	—	2
ステアリン酸	—	—	—	1
老化防止剤	—	—	—	1
第4工程	ロール	ロール	ロール	ロール
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
CBS	1.8	1.8	1.8	1.8
DPG	1.5	1.5	1.5	1.5

表 1 に示すように、実施例 1 では、T_g が -50℃ の SBR ラテックス (R1) とシリカの水性懸濁液 (S1) とを共凝固させて得られた、トルエン不溶分が 47 重量% の SBR-シリカ混合物 (A1) に対し、前記 R1 中の SBR1 との T_g の差の絶対値が 22℃ である SBR (Nipol 9521) を配合したシリカ充填共役ジエン系ゴム組成物が得られており、本発明の範囲内に属することが確認される。これに対し、比較例 1 では 2 種の共役ジエン系ゴムとシリカとカーボンブラックとを一括で乾式法で混合しており、比較例 2 では乾式法で得られたトルエン不溶分を 52% として得たシリカ充填ゴム組成物と乾式法で得られたカーボンブラック充填ゴムを混合しており、比較例 3 では乾式法で得られたトルエン不溶分を 52% として得たシリカ充填ゴム組成物にゴムと充填剤を混合しており、いずれも本発明の範囲内に属しないことが確認される。

【表 2】

表2

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
ウェットグリップ性	108	100	104	102
低燃費性	97	100	100	98
耐摩耗性	112	100	102	102
引張り強度	114	100	100	103
脆化温度	-2.0	0.0	-0.5	0.0

表2に示すように、実施例1によると、比較例1～3と比較して、脆化温度を低減しながら、ウェットグリップ性、低燃費性、引張り強度や耐摩耗性など、二律背反する様々な特性が改良されていることが確認できた。

【0128】

〔実施例2〕

まず、第1工程では、実施例1と同じバンバリーミキサーを用いて、表3に示す配合量の上記A2の製造の項で得られたSBR-シリカ混合物(A2)を0.5分間素練りした後、表3に示す配合量で、シランカップリング剤(Si69:デグッサ社製)、亜鉛華(亜鉛華#1)、ステアリン酸、老化防止剤(ノクラック6C)を加え、4.5分間混練して、ゴム組成物5を得た。混練終了時の温度は、150℃であった。この工程にてゴム組成物1の温度は約110℃から150℃の範囲で、約4分間の加熱を受けた。ゴム組成物5のトルエン不溶分は、49重量%であった。

【0129】

次に、第2工程では、上記のバンバリーミキサーを用いて、表3に示す配合量の溶液重合SBR(Nipol NS-116R(スチレン量21重量%、ブタジエン部ビニル結含量63%、ガラス転移温度-25℃、ムーニー粘度45、カーボンブラックと反応させるために特別に末端変性されたポリマー):日本ゼオン社製)を0.5分間素練りした後、カーボンブラック(シーストKH:東海カーボン社製)、プロセスオイル(Enerthene1849A:プリティッシュペトロリアム社製)、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤(ノクラック6C)の各配合剤を表3に示す配合量で加え、3.5分間混練して、ゴム組成物6を得た。混練終了時の温度は125℃であった。

【0130】

次に、第3工程では、表3に示す配合量で、上記ゴム組成物5とゴム組成物6とを上記のバンバリーミキサーで3分間混練した。混練終了時の排出温度は145℃であった。

【0131】

次に、第4工程では、表3に示す配合量で、混練後のゴム組成物に対して、表3に示す配合剤を加え、その他は実施例1と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表4に示す。

【0132】

〔比較例4〕

まず、第1工程では、表3に示す配合量で、上記R2の製造の項で得られたSBR2と、SBR(Nipol NS-116R)とを、0.5分間素練りした後に、表3に示す配合剤を加え、4.5分間混練し、ゴム組成物7を得た。

【0133】

次に、第2工程を行わずに、第3工程では、表3に示す配合量で、上記ゴム組成物7を上記のバンバリーミキサーで3分間混練した。混練終了時の排出温度は140℃であった。

【0134】

次に、第4工程では、表3に示す配合量で、混練後のゴム組成物に対して、表3に示す配合剤を加え、その他は実施例2と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表4に示す。

【0135】

〔比較例 5〕

まず、第 1 工程では、表 3 に示す配合量で、上記 R 2 の製造の項で得られた SBR 2 に対して、表 3 に示す配合剤を加え、4.5 分間混練し、ゴム組成物 8 を得た。ゴム組成物 8 の混練終了時の排出温度は 150℃であった。得られたゴム組成物 4 のトルエン不溶分は、46 重量%であった。

【0136】

次に、第 2 工程では、実施例 2 の第 2 工程と同様の方法でゴム組成物 6 を得た。

【0137】

次に、第 3 工程では、表 3 に示す配合量で、上記ゴム組成物 8 とゴム組成物 6 とをバンバリーミキサーで 3 分間混練した。

【0138】

次に、第 4 工程では、実施例 2 の第 4 工程と同様の方法で、混練後のゴム組成物に対して、表 3 に示す配合剤を加え、その他は実施例 2 と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表 4 に示す。

【表 3】

表 3

	実施例 2	比較例 4	比較例 5
第 1 工程			
混合機	バンバリー	バンバリー	バンバリー
配合			
混合物 (A2)	147	—	—
混合物 (A2) 中のトルエン不溶分 (重量%)	42	—	—
SBR2	—	50	100
NipolNS116R	—	50	—
シリカ粉末 (sk2)	—	25	50
シランカップリング剤	2.3	—	2.5
カーボンブラック	—	25	—
プロセスオイル	—	5	—
亜鉛華	2	3	2
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤	2	2	2
生成ゴム組成物	ゴム組成物 5	ゴム組成物 7	ゴム組成物 8
第 2 工程			
混合機	バンバリー	—	バンバリー
NipolNS116R	100	—	100
カーボンブラック	50	—	50
プロセスオイル	10	—	10
亜鉛華	4	—	4
ステアリン酸	2	—	2
老化防止剤	2	—	2
生成ゴム組成物	ゴム組成物 6	—	ゴム組成物 6
第 3 工程			
混合機	バンバリー	バンバリー	バンバリー
ゴム組成物 5	79	—	—
ゴム組成物 6	84	—	84
ゴム組成物 7	—	162	—
ゴム組成物 8	—	—	79
第 4 工程	ロール	ロール	ロール
硫黄	1.6	1.6	1.6
CBS	1.7	1.7	1.7
DPG	0.4	0.4	0.4

表 3 に示すように、実施例 2 では、Tg が -50℃ の SBR ラテックス (R 2) とシリカの水性懸濁液 (S 2) とを共凝固させて得られた、トルエン不溶分が 42 重量% の SBR-シリカ混合物 (A 2) に対し、前記 R 2 中の SBR 2 との Tg の差の絶対値が 25℃

である溶液重合 SBR (Nipol NS-116R) を配合したシリカ充填共役ジエン系ゴム組成物が得られており、本発明の範囲内に属することが確認される。これに対し、比較例 4 では 2 種の共役ジエン系ゴムとシリカとを一括で乾式法で混練しており、比較例 5 では乾式法で得られたトルエン不溶分を 46% として得たシリカ充填ゴム組成物と乾式法で得られたカーボンブラック充填ゴム組成物を混合しており、いずれも本発明の範囲内に属しないことが確認される。

【表 4】

表 4

	実施例 2	比較例 4	比較例 5
ウェットグリップ性	105	100	101
低燃費性	86	100	95
耐摩耗性	117	100	108
引張り強度	124	100	101
脆化温度	-2.5	0.0	-0.5

表 4 に示すように、実施例 2 によると、比較例 4 ~ 5 と比較して、脆化温度を低減しながら、様々な特性が改良されていることが確認できた。

【0139】

〔実施例 3〕

まず、第 1 工程では、実施例 1 と同じバンバリーミキサーを用いて、表 5 に示す配合量の上記 A 3 の製造の項で得られた SBR-シリカ混合物 (A 3) を 0.5 分間素練りした後、表 5 に示す配合量で、シランカップリング剤 (Si 69)、カーボンブラック (シースト 7 HM)、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、パラフィンワックス、老化防止剤 (ノクラック 6 C) を加え、4.5 分間混練して、ゴム組成物 9 を得た。混練終了時の温度は、145℃であった。

【0140】

次に、第 2 工程では、上記のバンバリーミキサーを用いて、表 5 に示す配合量のゴム組成物 9 を 0.5 分間素練りした後、表 5 に示す配合量の高シス BR (Nipol BR 1220N (シス結合量 97%、ガラス転移温度 -110℃、ムーニー粘度 43、5 重量%トルエン溶液粘度 96 cps.)) を加え、3.5 分間混練した。混練終了時の排出温度は 135℃であった。

【0141】

次に、第 3 工程を行わずに、第 4 工程では、表 5 に示す配合量で、混練後のゴム組成物に対して、表 5 に示す配合剤を加え、その他は実施例 1 と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表 6 に示す。

【0142】

〔比較例 6〕

まず、第 1 工程では、表 5 に示す配合量で、上記 R 3 の製造の項で得られた SBR 3 と、高シス BR (Nipol BR 1220N) とを、0.5 分間素練りした後に、表 5 に示す配合剤を加え、4.5 分間混練し、ゴム組成物 10 を得た。混練終了時の排出温度は 150℃であった。

【0143】

次に、第 2 工程を行わずに、第 3 工程では、表 5 に示す配合量で、上記ゴム組成物 10 を上記のバンバリーミキサーで 3 分間混練した。混練終了時の排出温度は 140℃であった。

【0144】

次に、第 4 工程では、表 5 に示す配合量で、混練後のゴム組成物に対して、表 5 に示す配合剤を加え、その他は実施例 3 と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表 6 に示す。

【0145】

〔比較例 7〕

まず、第1工程では、表5に示す配合量で、上記R3の製造の項で得られたSBR3に対して、表5に示す配合剤を加え、4.5分間混練し、ゴム組成物11を得た。混練終了時の排出温度は150℃であった。

【0146】

次に、第2工程では、表5に示す配合量のゴム組成物11を0.5分間素練りした後、表5に示す配合量の高シスBR (Nipol BR1220N)を加え、3.5分間混練した。混練終了時の排出温度は135℃であった。

【0147】

次に、第3工程を行わずに、第4工程では、表5に示す配合量で、得られたゴム組成物11に対して、表5に示す配合剤を加え、その他は実施例3と同様にして、試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表6に示す。

【表5】

表5

	実施例3	比較例6	比較例7
第1工程			
混合機	バンバリー	バンバリー	バンバリー
配合			
混合物(A3)	165	—	—
混合物(A3)中のトルエン不溶分(重量%)	48	—	—
SBR3	—	110	110
BR1220N	—	20	—
シリカ粉末(sk2)	—	56	56
シランカップリング剤	1.4	2.8	2.8
カーボンブラック	14	14	14
プロセスオイル	10	10	10
パラフィンワックス	1	1	1
亜鉛華	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤	2	2	2
生成ゴム組成物	ゴム組成物9	ゴム組成物10	ゴム組成物11
第2工程			
混合機	バンバリー	バンバリー	バンバリー
ゴム組成物9	197	—	—
ゴム組成物10	—	217	—
ゴム組成物11	—	—	197
BR1220N	20	—	20
第4工程	ロール	ロール	ロール
硫黄	1.6	1.6	1.6
CBS	1.7	1.7	1.7
DPG	0.7	0.7	0.7

表5に示すように、実施例3では、Tgが-40℃のSBRラテックス(R3)とシリカの水性懸濁液(S2)とを共凝固させて得られた、トルエン不溶分が48重量%のSBR-シリカ混合物(A3)に対し、前記R3中のSBR3とのTgの差の絶対値が70℃である高シスBR (Nipol BR1220N)を配合したシリカ充填共役ジエン系ゴム組成物が得られており、本発明の範囲内に属することが確認される。これに対し、比較例6では2種の共役ジエン系ゴムとシリカとを一括で乾式法で混練しており、比較例7では乾式法で得られた複数の充填材含有ゴム組成物を混合しており、いずれも本発明の範囲内に属しないことが確認される。

【表 6】

表6

	実施例3	比較例6	比較例7
ウェットグリップ性	110	100	105
低燃費性	89	100	101
耐摩耗性	104	100	100
引張り強度	134	100	95
脆化温度	-3.5	0.0	-2.0

表6に示すように、実施例3によると、比較例6～7と比較して、脆化温度を低減しながら、様々な特性が改良されていることが確認できた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低燃費性、ウェットグリップ性、機械的強度、耐摩耗性及び耐低温脆化性を高度にバランスさせた、タイヤトレッド用のゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 ガラス転移温度が $-120\sim 0^{\circ}\text{C}$ である共役ジエン系ゴム (a) の水分散液又は溶液と、シリカの水分散液とを共凝固させて得られる、トルエン不溶分が40重量%以上の共役ジエン系ゴムシリカ混合物 (A) に対し、前記共役ジエン系ゴム (a) とのガラス転移温度の差の絶対値が $3\sim 100^{\circ}\text{C}$ である共役ジエン系ゴム (b) を配合して成るシリカ含有共役ジエン系ゴム組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-372646
受付番号	50301812931
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 15 年 11 月 17 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000229117
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
【氏名又は名称】	日本ゼオン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県周南市御影町 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100097180
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	前田 均

【代理人】

【識別番号】	100099900
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	西出 眞吾

【選任した代理人】

【識別番号】	100111419
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	大倉 宏一郎

【選任した代理人】

【識別番号】	100117927
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル
【氏名又は名称】	佐藤 美樹

特願 2003-372646

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏名

日本ゼオン株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 7 2 6 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 8 2]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町 1 番 1 号

氏 名

株式会社トクヤマ